

11 JAN 2005

PCT/EP 03/07872

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/521292

10/521292

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 20 AUG 2003	
WIPO	PCT

#2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 34 772.7

Anmeldetag: 30. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polymeren

IPC: C 08 F 20/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hobinger

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wäßrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung oder Dispersion von Natriumacrylat einsetzt, die durch Lösen oder Dispergieren von festem Natriumacrylat in einem wäßrigen Medium erhältlich ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die 10 bis 100 Mol-% Natriumacrylat und 0 bis 90 Mol-% Acrylsäure enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die 10 bis 95 Mol-% Natriumacrylat und 5 bis 90 Mol-% Acrylsäure enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die 40 bis 90 Mol-% Natriumacrylat und 10 bis 60 Mol-% Acrylsäure enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung 0,001 bis 5 Mol-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der wäßrigen Monomerlösung festes, wasserfreies Natriumacrylat einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man festes Natriumacrylat mit einem Wassergehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% einsetzt.
8. Natriumacrylateinheiten enthaltende Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7.

2

9. Verwendung von festem Natriumacrylat zur Herstellung von Polymeren durch Lösen des festen Natriumacrylats in Wasser zu einer wäßrigen Monomerlösung und Polymerisieren der Monomerlösung gegebenenfalls in Gegenwart von anderen Monomeren.

5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das feste Natriumacrylat ganz oder teilweise durch ein anderes wasserlösliches Salz der Acrylsäure ersetzt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von Polymeren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, in wäßrigem Medium.

Die Herstellung von Natriumacrylat ist bekannt. So mischt man
10 beispielsweise gemäß der Lehre der GB-C-1,073,856 eine Lösung von Natronlauge in Methanol mit einer Lösung von Acrylsäure in Methanol bei Temperaturen in dem Bereich von 5 bis 50°C. Vorzugsweise fügt man die Lösung der Natronlauge in Methanol zur Acrylsäurelösung. Das dabei entstehende Natriumacrylat fällt aus der Lösung
15 aus und kann zentrifugiert bzw. abfiltriert werden. Das feste Natriumacrylat kann getrocknet werden, wobei man vorzugsweise eine Temperatur von unterhalb 40°C einstellt.

Aus der EP-B-0 372 706 ist die Herstellung von Salzen der Acrylsäure durch Neutralisation von Acrylsäure mit einer basischen
20 Verbindung in wäßrigem Medium bekannt, wobei man Acrylsäure und basische Verbindung zu Wasser zusetzt und den Neutralisationsgrad der Acrylsäure zunächst auf 75 bis 100 Mol-% einstellt, dann den Neutralisationsgrad durch weitere Zugabe der basischen Verbindung
25 auf 100,1 bis 110 Mol-% erhöht, das Reaktionsgemisch 1 Minute bis 120 Minuten bei diesem Neutralisationsgrad beläßt und anschließend soviel Acrylsäure zugibt, daß der Neutralisationsgrad der Acrylsäure 20 bis 100 Mol-% beträgt. Die so erhältlichen wäßrigen Lösungen von teilweise oder vollständig neutralisierter Acrylsäure werden in Gegenwart von Vernetzern zur Herstellung von vernetzten Polyacrylaten eingesetzt, die einen geringeren Restmonomerengehalt als diejenigen Polymeren haben, die durch Polymerisation von Acrylaten erhältlich sind, die nicht mit einem Überschuß an Neutralisationsmittel behandelt wurden.

35

Um eine vorzeitige Polymerisation zu vermeiden bzw. zurückzudrängen, enthält die handelsübliche Acrylsäure in aller Regel mindestens einen Stabilisator. Polymerisiert man eine stabilisatorhaltige Acrylsäure, so erhält man beispielsweise bei der Herstellung von superabsorbierenden Polymeren nach dem aus der oben-
40 genannten Literaturstelle bekannten Verfahren gefärbte Produkte. Um farblose Superabsorber herzustellen, ist es erforderlich, eine stabilisatorhaltige Acrylsäure zunächst zu destillieren oder den Stabilisator durch Absorption z.B. an Aktivkohle, aus der Acrylsäure zu entfernen und die Acrylsäure möglichst umgehend zu polymerisieren.
45

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Polymerisationsverfahren zur Verfügung zu stellen, wobei man Polymere erhält, die farblos sind und die außerdem einen geringeren Restmonomergehalt haben als Polymere, die aus einer stabilisatorhaltigen Acrylsäure herstellbar sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wässrigem Medium, wenn man eine wässrige Lösung oder Dispersion von Natriumacrylat einsetzt, die durch Lösen oder Dispergieren von festem Natriumacrylat in einem wässrigen Medium erhältlich ist.

Natriumacrylat in fester Form ist zwar in der Literatur beschrieben, wurde jedoch bisher nicht zur Herstellung von Polymeren verwendet. Um Natriumacrylateinheiten enthaltende Polymere herzustellen, ging man bisher immer von wässrigen Natriumacrylatlösungen aus, die - meistens unmittelbar vor der Polymerisation - durch Neutralisieren von reiner Acrylsäure oder von stabilisatorhaltiger Acrylsäure mit wässriger Natronlauge hergestellt wurde. Da reine Acrylsäure nicht beständig ist, war es erforderlich, sie direkt nach der Destillation bzw. nach einer fraktionierten Kristallisation mit wässriger Natronlauge zu neutralisieren. Das feste Natriumacrylat ist ausreichend beständig, so daß es ohne Stabilisierung gegen Polymerisation längere Zeit gelagert und transportiert werden kann. Für Lagerung und Transport von Natriumacrylat sollten die Temperaturen 40°C nicht übersteigen. Sie liegen meistens in dem Bereich von beispielsweise 5 bis 35°C, insbesondere 10 bis 20°C.

Das feste Natriumacrylat hat beispielsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 45 µm bis 2000 µm, vorzugsweise 45 µm bis 500 µm. Vorzugsweise geht man zur Herstellung der wässrigen Monomerlösungen von wasserfreiem Natriumacrylat aus. Das feste, pulverförmige Natriumacrylat, das hygroskopisch ist, kann jedoch auch beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% Wasser enthalten. Beim Erhitzen von festem Natriumacrylat tritt bis zu einer Temperatur von 250°C praktisch keine Veränderung des festen Salzes ein, es zersetzt sich vielmehr erst oberhalb dieser Temperatur beim Schmelzen.

Das feste Natriumacrylat ist sehr leicht in Wasser löslich. Man kann daraus wässrige Monomerlösungen oder wässrige Dispersionen bereiten, die beispielsweise 5 bis 75, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% Natriumacrylat enthalten. Oberhalb einer Konzentration von mehr als 45 Gew.% Natriumacrylat liegen Dispersionen von

Natriumacrylat vor. Diese Lösungen bzw. Dispersionen können direkt polymerisiert werden. Bei der Polymerisation der wässrigen Natriumacrylatdispersionen reagiert zunächst das in Wasser gelöste Natriumacrylat, das dispergierte Natriumacrylat löst sich im Verlauf der Polymerisation. Man kann jedoch auch gegebenenfalls Acrylsäure zu diesen Lösungen geben, so daß man eine partiell neutralisierte Acrylsäure mit einem Neutralisationsgrad von beispielsweise 10 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 90 Mol-% und insbesondere 60 bis 80 Mol-% erhält.

10

Die wässrigen Monomerlösungen bzw. Dispersionen, die durch Lösen bzw. Dispergieren von festem Natriumacrylat und gegebenenfalls Acrylsäure in Wasser hergestellt werden, können gegebenenfalls weitere wasserlösliche Comonomere enthalten, z.B. Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Alkalimetall- und Ammoniumsalze sowie Amide der genannten Säuren, Hydroxyalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, N-Vinylformamid und Diallyldimethylammoniumchlorid. Die erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Monomerlösungen von Natriumacrylat können auch mit wasserunlöslichen Monomeren wie Styrol und/oder (Meth)acrylsäureestern von einwertigen Alkoholen, z.B. n-, tert.- oder Iso-butylacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylestern wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, copolymerisiert werden. Hierbei erhält man wässrige Dispersionen oder - je nach Menge der bei der Copolymerisation eingesetzten wasserlöslichen Monomeren - wässrige Polymerlösungen von hydrophob modifizierten Polymeren.

In der bevorzugten Verfahrensvariante setzt man der Acrylatlösung vor der Polymerisation noch saure Comonomere wie z.B. Acrylsäure zu.

Das feste Natriumacrylat kann erfindungsgemäß auch ganz oder teilweise durch ein anderes festes wasserlösliches Salz ersetzt werden, z.B. durch Kaliumacrylat oder durch Erdalkalimetallacrylate wie insbesondere Magnesium-, Strontium oder Bariumacrylat. Auch Mischungen der in Betracht kommenden festen Alkalimetall- und Erdalkalimetallacrylate können polymerisiert werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Monomerlösungen oder Dispersionen von Natriumacrylat und gegebenenfalls Acrylsäure werden vorzugsweise zur Herstellung von wasserunlöslichen, vernetzten, gelförmigen Polymerisaten verwendet. Solche Polymeren werden erhalten, indem man die erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Lösungen von Natriumacrylat in Gegenwart von 0,0001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren

- polymerisiert. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyalkylenglykolen mit Molmassen von 100 bis 1500, Trimethylolpropantrimethacrylat, mindestens zweifach mit Acrylsäure oder mit
- 5 Methacrylsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit 1 bis 8 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, insbesondere die vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, Triallylamin oder Tetraallylammoniumchlorid.
- 10 Verfahren zur Herstellung der gelförmigen, vernetzten Polymeren sind beispielsweise aus der zum Stand der Technik genannten EP-B-0 372 706, Seiten 6 und 7 sowie der WO-A-99/42494, Seiten 4 bis 8 sowie der WO 01/38402 bekannt. Man erhält teilchenförmige Hydrogele, die einen mittleren Teilchendurchmesser von beispielsweise
- 15 weise 45 bis 1000 μm , vorzugsweise 150 bis 850 μm , besonders bevorzugt <700 μm haben.

- Um teilchenförmige Hydrogele mit einer hohen Gelfestigkeit herzustellen, unterwirft man die teilchenförmigen Hydrogele einer
- 20 Oberflächennachvernetzung. Beispiele für geeignete Oberflächenachvernetzungsmittel sind mehrwertige Alkohole, vgl. US-A-4 666 983, sowie 2-Oxazolidinone, vgl. WO-A-99/42494. Die Nachvernetzung von teilchenförmigen Hydrogelen ist in den genannten Literaturstellen ausführlich beschrieben. Üblicherweise be-
- 25 sprüht man die teilchenförmigen Hydrogele mit einer Lösung mindestens eines Vernetzers in einem inerten Lösemittel wie Wasser oder Gemischen von Wasser mit einem einwertigen oder mehrwertigen Alkohol. Zur Oberflächennachvernetzung erhitzt man die mit einer Lösung des Vernetzers behandelten Hydrogelteilchen auf eine
- 30 Temperatur in dem Bereich von 50 bis 250°C, vorzugsweise 115 bis 190°C.

- Die erfindungsgemäße Verwendung von festem Natriumacrylat zur Herstellung der wäßrigen Monomerlösungen führt zu Polymeren, die
- 35 gegenüber den nach den bekannten Verfahren erhaltenen teilchenförmigen Hydrogelen eine verbesserte Farbzahl und einen geringeren Restmonomergehalt an Acrylsäure aufweisen. So erhält man beispielsweise nach der Oberflächenvernetzung teilchenförmige Hydrogele mit einer Farbzahl nach DIN 5033 L ≥ 90 sowie Farbzahl
- 40 $b < 10$, vorzugsweise ist $L \geq 93$ und $b < 8$.

- Die Werte für die SFC (Saline Flow Conductivity) der an der Oberfläche nachvernetzten Teilchen betragen beispielsweise >25, bevorzugt >60 und insbesondere >100. Der Gehalt an restlicher
- 45 Acrylsäure in den teilchenförmigen Hydrogelen, die einer Oberflächenachvernetzung unterworfen wurden, liegt beispielsweise <500

5

ppm, vorzugsweise <300 ppm. Diese Teilchen haben eine CRC (Centrifuge Retention Capacity) von 20 bis 35 g/g.

Meßmethoden

5

Die Bestimmung swe 16 h-Extrahierbaren wurde gemäß ISO/DIS 17190-10 durchgeführt. SFC (Saline Flow Conductivity) wurde nach der in der US-A-5,599,335 angegebenen Testmethode bestimmt.

- 10 CRC (Centrifuge Retention Capacity) und AUL (Absorption under Load) wurden nach der auf den Seiten 8 und 9 der WO-A-99/42494 gegebenen Vorschrift ermittelt.

- Die Farbzahlen wurden nach DIN 5033 ermittelt (siehe auch Richard S. Hunter, The Measurement of Appearance, Wiley Ny 1975).
15 Verwendet wurde ein Hunterlab LS 5100 Colorimeter.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent.

20 Vergleichsbeispiel 1

In einem Kunststofffaß mit innenliegendem Wärmeaustauscher wurden 14,24 kg 50%ige wäßrige Natronlauge vorgelegt und schrittweise unter Kühlen mit 17,08 kg Acrylsäure, die mit 200 ppm Hydro-
25 chinonmonomethylether stabilisiert war, neutralisiert. Gleichzeitig wurden portionsweise 28,68 kg vollentsalztes Wasser zugegeben, um die Reaktionslösung zu verdünnen. Die Temperatur hielt man dabei stets unter 40 °C.

- 30 In die teilneutralisierte Lösung wurden 103 g des Diacrylats von Polyethylenglykol der Molmasse 400 (Sartomer SR 344) zugemischt. Danach inertisierte man die Lösung durch Einleiten von Stickstoffgas bis der Sauerstoffgehalt der Reaktionsmischung <2 ppm betrug. Dann wurden 427 g einer 10 %igen wäßrigen Natrium-
35 persulfatlösung eingemischt. Die Reaktionslösung wurde dann unter einem Stickstoffstrom in eine eben aufgestellte und mit Folie abgedeckte Wanne gegossen, so daß die Schichthöhe überall ca. 6 cm betrug. Beim Eingießen der Reaktionslösung in die Wanne dosierte man mit Hilfe von Pumpen folgende Initiatorlösungen gleichmäßig
40 zu: 85 g 10 %ige wäßrige Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50, Wako), 342 g einer 2,5 Gew. %igen Wasserstoffperoxidlösung und 102 g einer 2,5 Gew. %igen Ascorbinsäurelösung.

- 45 Die Polymerisation setzte innerhalb weniger Minuten ein. Nach Erreichen der Peaktemperatur ließ man das Gel noch 4 Stunden in der Wanne altern. Es wurde dann in Stücke geschnitten, mittels eines

6

handelsüblichen Fleischwolfs zu einem feinkrümeligen Gel zerkleinert und 3 h bei 160 °C im Umluftschrank auf Horden getrocknet.

Anschließend wurde der getrocknete Superabsorberkuchen mechanisch zerkleinert, auf einem Walzenstuhl gemahlen, und die Fraktion 300 - 850 µm ausgesiebt. Diese Fraktion wurde für die weiteren Untersuchungen verwendet. Der teilchenförmige Superabsorber (Grundpolymer) hatte folgende typische Eigenschaften: CRC = 37 g/g, extrahierbare Anteile nach 16h Lagerung in 0,9 %iger Kochsalzlösung = 9,9 %, Restmonomere (Acrylsäure) = 390 ppm.

Ein Teil dieser Fraktion wurde gemäß der in WO 99/42494 beschriebenen Weise mit 2-Oxazolidinon nachvernetzt, indem man ein Gemisch aus 0,10 % 2-Oxazolidinon, 1,47 % Isopropanol und 3,43 % vollentsalztem Wasser (Gewichtsangaben sind jeweils bezogen auf zu vernetzenden Superabsorber) homogen auf das Superabsorbergranulat aufsprühte. Dieses Material wurde anschließend bei 185 °C für 60 min im Umlufttrockenschrank getempert. Das so erhaltene an der Oberfläche nachvernetzte teilchenförmige Hydrogel hatte folgende Eigenschaften:

CRC = 30 - 31 g/g

AUL 0.7 psi = 25 - 26 g/g

SFC = 25 - 35

Restmonomere (Acrylsäure) = 570 ppm

Farbzahlen L = 84. / a = -0,6 / b = 15

Beispiel 1

Das Vergleichsbeispiel wurde mit den Ausnahmen wiederholt, daß man zur Herstellung der Monomerlösung in einem Kunststofffaß mit innenliegendem Wärmeaustauscher 4,27 kg Acrylsäure vorlegte und portionsweise 16,73 kg festes Natriumacrylatsalz sowie 39 kg vollentsalztes Wasser eintrug. Die Mischung wurde dabei solange intensiv gerührt, bis sich eine völlig homogene Lösung gebildet hatte. Die Temperatur wurde im Bereich von 20 - 40 °C gehalten. Die so hergestellte Monomerlösung wurde dann nach der im Vergleichsbeispiel gegebenen Vorschrift polymerisiert.

Das Grundpolymer (Teilchengröße 300 bis 850 µm) hatte folgende Eigenschaften: CRC = 37,5 g/g, extrahierbare Anteile nach 16h Lagerung in 0,9 % Kochsalzlösung = 9,7 %, Restmonomere (Acrylsäure) = 320 ppm.

7

Das teilchenförmige Grundpolymer wurde anschließend, wie im Vergleichsbeispiel beschrieben, einer Oberflächennachvernetzung unterworfen. Man erhielt ein teilchenförmiges Hydrogel, das folgende typische Eigenschaften hatte:

5

CRC = 30 - 31 g/g

AUL 0.7 psi = 25 - 26 g/g

SFC = 25 - 35

Restmonomere (Acrylsäure) = 380 ppm

10 Farbzahlen L = 92 / a = -0,4 / b = 7

15

20

25

30

35

40

45

Polymerisation von Natriumacrylat zur Herstellung von Polymeren

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wässrigem Medium, wobei man eine wässrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die

10 durch Lösen oder Dispergieren von festem Natriumacrylat in einem wässrigen Medium erhältlich ist. Die so erhältlichen Polymeren haben gegenüber herkömmlichen vergleichbaren Polymeren eine verbesserte Farbzahl und einen geringeren Restmonomerengehalt.

15

20

25

30

35

40

45